

POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP58154757
Publication date: 1983-09-14
Inventor: INOUE SHIYUNEI; OKAMOTO MASARU; YANAGI MASAKATA
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- International: C08L81/02
- european:
Application number: JP19820036342 19820310
Priority number(s): JP19820036342 19820310

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58154757

PURPOSE: To provide a polyarylene sulfide resin compsn. having well-balanced excellent resistance to heat and impact, extrusion stability, moldability, color tone and appearance of moldings obtained therefrom, by blending a specified olefin copolymer in a specified amount. **CONSTITUTION:** 0.5-50, pref. 5-30pts.wt. olefin copolymer composed of 70-99wt% alpha-olefin and 30-1wt% alpha,beta-unsaturated acid glycidyl ester, such as ethylene/glycidyl methacrylate copolymer, is incorporated in 100pts.wt. polyarylene sulfide resin having, as a main structural unit, a repeating unit of the formula (wherein Ar is a bivalent arom. residue contg. at least one six-membered carbon ring) to obtain the titled polyarylene sulfide resin compsn.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—154757

⑫ Int. Cl. ³ C 08 L 81/02 //(C 08 L 81/02 23/02)	識別記号 —	厅内整理番号 7445—4 J — 6609—4 J	⑬ 公開 昭和58年(1983)9月14日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	-----------	-------------------------------------	---

(全 5 頁)

④ ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

② 特 願 昭57—36342
 ② 出 願 昭57(1982)3月10日
 ⑦ 発明者 井上俊英
 名古屋市港区大江町9番地の1
 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑦ 発明者 岡本勝

⑦ 発明者 柳正名
 名古屋市港区大江町9番地の1
 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑦ 出願人 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目
 2番地

明細書

1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

一般式 $\text{Ar}-\text{S}\text{-Ar}'$ (式中の Ar は少なくとも 1 つの炭素 6員環を含む 2 個の芳香族残基を示す) の繰り返し単位を主要構造単位とするポリアリーレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し、 α -オレфин 70 ~ 99 重量% と α , β -不飽和酸のグリシルエステル 1 ~ 30 重量% からなるオレфин系共重合体 0.5 ~ 50 重量部を含有せしめたことを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性、耐衝撃性、押出安定性、成形性、色調および成形品外観が均衡にすぐれたポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリ

アリーレンスルフィド樹脂はそれ自体すぐれた耐熱性を有しており、なかでもガラス繊維などの強化剤で強化した成形材料は、自動車部品やエレクトロニクス関連部品などの分野において金属代替用に使用されつつあり、大型エンブランに成長する可能性のある素材として注目を浴びている。

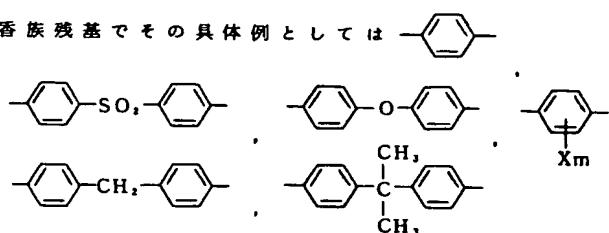
しかしながら非強化のポリアリーレンスルフィド樹脂は押出安定性や成形性が劣り、得られる成形品も黒色で外観が不良であるばかりか、耐衝撃性に代表される機械的性質が不十分であるため、成形材料としてはいまだに使用されていないのが実状である。

そこで本発明者らはガラス繊維などの強化剤を用いることなく、ポリアリーレンスルフィド樹脂の耐衝撃性、押出安定性、成形性および成形品外観を改良することを目的として試験検討した結果、ポリアリーレンスルフィド樹脂に特定のオレфин系共重合体を特定量配合することにより、ポリアリーレンスルフィド樹脂のす

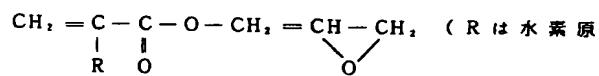
ぐれた耐熱性を良好に保持したまま上記目的の諸特性が均衡に向ふことを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明はポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部に対し、 α -オレフイン70~99重量%と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル1~30重量%からなるオレフイン系共重合体0.5~50重量部を含有せしめたことを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供するものである。

本発明で用いるポリアリーレンスルフィド樹脂とは一般式 $-Ar-S-$ の繰り返し単位を主要構成単位とする重合体であり、上記式中のArは少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基でその具体例としては

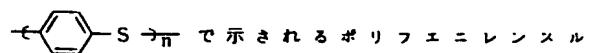


ブテン-1などが挙げられるが、エチレンが好ましく用いられる。また α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式



子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、なかでもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。オレフイン系共重合体における α , β -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は1~30重量%、とくに3~20重量%が好ましく、1重量%未満では目的とする改良効果が得られず、30重量%を越えるとポリアリーレンスルフィド樹脂との溶融混練時にゲル化を生じ、押出安定性、成形性および機械的性質などが一層低下するため好ましくない。またオレフイン系共重合体には40重量%以下で、かつ本発明の目的を阻害せしめない範囲であればさらに共重合可能な他

など(XはF、Cl、BrまたはCH₃、mは1~3)●●が挙げられる。なかでも典型的なポリアリーレンスルフィド樹脂は一般式



で示されるポリフェニレンスルフィドであり、例えば米国フィリップス・ペトローリアム社から「ライトン」の商品名で市販されているものが使用できる。

これらのポリアリーレンスルフィド樹脂は分子量が1万以上、とくに2万~5万で、融点が270~290°Cのものが好ましく使用される。上記「ライトン」は通常分子量が2万以下であるが、例えば特公昭52-12240号公報記載の方法によれば、分子量2万以上の高分子量ポリフェニレンスルフィドを容易に得ることができる。

本発明で用いるオレフイン系共重合体とは α -オレフインと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体であり、ここでいう α -オレフインとしてはエチレン、プロピレン、

の不飽和モノマー、例えばビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、ステレンなどを共重合せしめてもよい。

上記オレフイン系共重合体の配合量はポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部に対して0.5~50重量部、とくに5~30重量部が好ましく、0.5重量部未満では目的とする改良効果が得られず、50重量部を越えるとポリアリーレンスルフィド樹脂自体のすぐれた耐熱性が低下するばかりか、溶融混練時にゲル化を生じて機械的性質、押出安定性および成形性などが悪化するため好ましくない。

上記共重合組成のオレフイン系共重合体を上記の配合割合でポリアリーレンスルフィド樹脂に配合することにより、溶融押出時の押出安定性および射出成形下限圧に代表される成形性が著しく向上し、耐衝撃性、外観および色調が均衡にすぐれた成形品を与える樹脂組成物が得られる。かかる本発明の効果はオレフイン系共重

合体として上記グリシジル基含有共重合体を用いる際に特異的に得られ、他のよく知られているオレフィン系共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン-プロピレン共重合体を用いる際には同様の効果を得ることはできない。この理由は明らかではないが、おそらくは本発明の組成物において、オレフィン系共重合体中のグリシジル基がポリフェニレンスルフイド樹脂と特異的に作用するものと考えられる。

なお本発明の樹脂組成物には本発明の目的を損なわない範囲において通常の添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、充てん剤、繊維状または粉粒状の強化剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、結晶化促進剤および他の熱可塑性または熱硬化性樹脂などをさらに配合することができる。

本発明の樹脂組成物の調整手段にはとくに制限がないが、ポリアリーレンスルフイド樹脂とオレフィン系共重合体とを、ポリアリーレンス

ルフイド樹脂の融点以上の温度で押出機内で溶融混練後、ペレタイズする方法が代表的である。なお溶融混練温度は280～320℃が望ましく、280℃未満ではポリアリーレンスルフイド樹脂の溶融が不十分となり、320℃を越えるとオレフィン系共重合体の架橋反応や熱分解反応を招くため注意を要する。

かくしてなる本発明の樹脂組成物は射出成形や押出成形などの通常の方法で容易に成形することが可能であり、得られる成形品は上述の如きすぐれた性能を發揮する。

以下に実施例を挙げて本発明の効果をさらに説明する。

参考例1（ポリフェニレンスルフイドの調製）

攪拌機付オートクレーブに硫化ナトリウム5モル、N-メチルピロリドン1.2mlおよび酢酸リチウム二水和物を第1表に示したモル数仕込み、留出物を除去しながら加熱して2時間で205℃にした。次いでこの系へ1,4-ジクロルベンゼン5.1モルを仕込み、20分で245

℃にした後、さらに245℃で5～8kg/cm²のゲージ圧の条件で反応させた。反応生成物を熱湯で数回洗浄し、乾燥することにより、第1表に示した重量平均分子量および融点を有する2種の高分子量ポリフェニレンスルフイドAおよびBを得た。

なお第1表には、ライトンR-4（フィリップス・ペトロリアム社製ポリフェニレンスルフイド）をポリマNaCとして併せて示した。

第1表

ポリマNa	酢酸リチウム 二水和物添加量 (モル)	重量平均 分子量	融点(mp)
A	2.5	約30000	284
B	5	約45000	283
C	—	約15000	286

実施例1

第1表に示した各種ポリフェニレンスルフイ

ド(A～C)およびエチレン-メタクリル酸グリシジル(90/10重量比)共重合体を第2表の割合でドライブレンドし、290～310℃に設定したスクリュー押出機により溶融混合した後、混合物をガット状で押出しストランドカッターでペレタイズした。このガット押出時の押出安定性の目安として、全ガットに対するペレタイズ可能なガットの割合を評価すると共に、ペレット色調をL値により判定した。

次に各ペレットを290～300℃に設定した5オンスのスクリューイシライン型射出成形機に供し、金型温度140℃の条件でアイソット衝撃試験片、ダンベル試験片および熱変形温度測定用試験片を成形した。

ダンベル試験片成形時に成形性の目安となる成形下限圧を測定すると共に、その離形性、バリの程度および成形品外観(表面光沢)を評価した。

得られた各試験片について、ASTM D-256に準じてアイソット衝撃強度を測定した。これ

らの結果を第2表に示す。

特開昭58-154757(4)

第 2 表

	No.	配合割合(重量部)		押出安定性 (全ガットに対するペ レタイズ可能ガット割 合) (%)	ペレット 色 調 L値	アイゾット衝撃強度 ノツチ付(kg・cm/cm) (25°C)	表 面 光 沢	成 形 性			
		ポリフェニレン スルファイト	エチレン— メタクリル 酸グリジンジ ル共重合体					離形性	成形下限圧 (kg/cm ²)	バリの 程 度	
実 施 例	1	A	100	10	~100	4.6	6.7	良好	良好	17	少ない
	2	B	100	10	~100	4.2	4.2	良好	良好	15	少ない
	3	C	100	10	90	3.7	3.1	良好	良好	12	少ない
比 較 例	4	A	100	0	85	2.5	2.4	不良	不良	10	やや多い
	5	B	100	0	80	2.7	2.1	不良	不良	10	多 い
	6	C	100	0	<50	1.9	1.6	不良	不良	<10	多 い
	7	B	100	0.2	80	2.9	2.3	不良	不良	10	多 い
	8	B	100	70	押出不可能	—	—	—	—	—	—

強度（ノット付）は2.6 N・mmとほとんど向上しなかつた。

特許出願人 東レ株式会社

第2表の結果から明らかな様に、本発明の組成物（No.1～3）はポリフェニレンスルフィド単品（No.4～6）に比較して押出安定性が著しく向上しペレット色調（L値）および成形性の改良効果も大きいばかりか、耐衝撃性および表面光沢が極めてすぐれた成形品を与える。

またエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体の配合量が0.5重量部未満（No.7）では目的とする効果が殆んど得られず、5.0重量部を越える（No.8）と押出機内でゲル化が発生し、押出不可能となる。

比較実施例1

第1表（参考例1）のポリフェニレンスルフィド（No.B）100重量部とエチレン-酢酸ビニル共重合体（共重合割合80対20（重量比）、日本ユニカー製DQDJ-3868）10重量部を実施例1と同じようにドライブレンド後押出し、その後成形を行なつたが、押出安定性はかえつて不良となりペレット色調および成形性もほとんど向上しなかつた。成形品のアイソツト衝撃